

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/52



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00817071.1

C08F220/00 C08F265/06
B32B 7/00 C07F 5/02
C09D 4/00 C09J 4/06
C09J 4/00 C09D 4/06

[43] 公开日 2003 年 4 月 9 日

[11] 公开号 CN 1409728 A

[22] 申请日 2000.12.14 [21] 申请号 00817071.1

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

[30] 优先权

代理人 程伟 梁洁

[32] 1999.12.17 [33] US [31] 09/466,321

[86] 国际申请 PCT/US00/33806 2000.12.14

[87] 国际公布 WO01/44311 英 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.13

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 M·F·索南夏因 S·P·韦布
N·G·罗丹

权利要求书 3 页 说明书 22 页

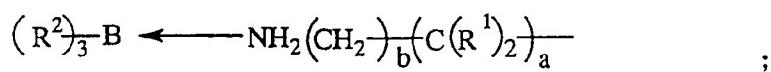
[54] 发明名称 胺有机硼烷络合物聚合引发剂和可
聚合组合物

[57] 摘要

本发明公开了一种胺 - 有机硼烷络合物，其中有机硼烷是三烷基硼烷，胺是含有脒结构组分的胺；在杂环环中含有至少一个氮的脂族杂环，其中杂环化合物也可在杂环中包含一个或多个氮原子、氧原子、硫原子、或双键；伯胺，它另外含有一个或多个氢键接受基团，其中在伯胺和氢键接受基团之间有至少两个，优选三个碳原子，这样由于在络合物内的分子间或分子内相互作用，增加 B - N 键的强度；或共轭亚胺。优选的氢键接受基团包括：仲胺、叔胺、醚、卤素、聚醚基团或多元胺基团。本发明的络合物用于可聚合组合物、粘合剂组合物和涂料组合物，这些组合物包含含有在自由基聚合条件下聚合的基团的化合物。

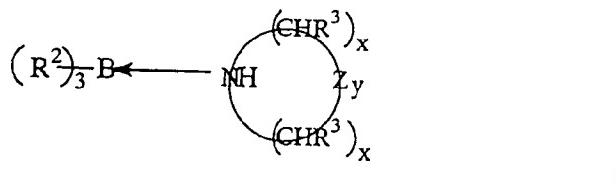
1.一种包括有机硼烷的有机硼烷/胺络合物，包括三烷基硼烷或烷基环烷基硼烷和胺，该胺选自：含有脒结构组分的胺；在杂环环中含有至少一个氮的脂族杂环，其中杂环化合物也可在杂环中包含一个或多个氮原子、氧原子、硫原子、或双键；伯胺，它另外含有一个或多个氢键接受基团，其中在伯胺和氢键接受基团之间有至少两个碳原子，这样络合物内的分子间或分子内相互作用增加 B-N 键的强度，条件是氢键接受基团是胺，该胺是仲胺或叔胺；和共轭亚胺。

10 2.根据权利要求 1 的络合物，其中有机硼烷和伯胺的络合物对应于如下通式：

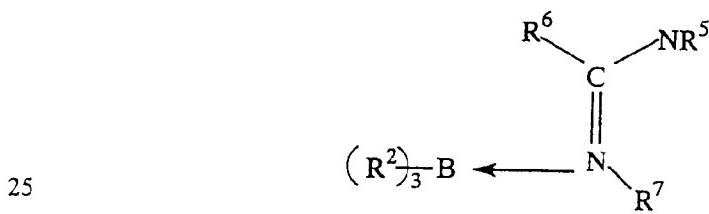


有机硼烷杂环胺络合物对应于如下通式：

15

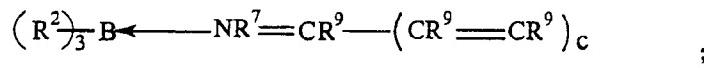


20 有机硼烷脒络合物对应于如下通式：



和

有机硼烷共轭亚胺络合物对应于如下通式：



30 其中

B 是硼；

R¹在每种情况下分别是氢、C₁₋₁₀烷基或C₃₋₁₀环烷基;

R²在每种情况下分别是C₁₋₁₀烷基、C₃₋₁₀环烷基或两个或多个R²可结合以形成环脂族环结构;

R³在每种情况下分别是氢、C₁₋₁₀烷基或C₃₋₁₀环烷基;

5 R⁴在每种情况下分别是氢、C₁₋₁₀烷基、C₃₋₁₀环烷基、C₆₋₁₀芳基或烷芳基;

R⁵、R⁶和R⁷在每种情况下分别是氢、C₁₋₁₀烷基、C₃₋₁₀环烷基，或两个或多个R⁵、R⁶和R⁷可以任何结合方式结合以形成环结构，它可以是单环或多环结构，并且环结构中可包括一个或多个氮、氧或不饱和键。

10 R⁹在每种情况下分别是氢、C₁₋₁₀烷基或C₃₋₁₀环烷基、Y、-(C(R⁹)₂-(C R⁹=CR⁹)_c-Y或两个或多个R⁹可结合以形成环结构，或一个或多个R⁹可与Y形成环结构，条件是环结构与亚胺氮的双键共轭;

X是氢键接受基团，条件是氢键接受基团是胺，它必须是仲胺或叔胺;

15 Y在每种情况下独立地是氢、N(R⁴)₂、OR⁴、C(O)OR⁴、卤素或亚烷基，它与R⁷或R⁹形成环状环;

Z在每种情况下分别是氧或-NR⁴;

a在每种情况下分别是1-10的整数;

20 b在每种情况下分别是0或1，条件是a和b的和应当为2-10;

c在每种情况下分别是1-10的整数;

x在每种情况下分别是1-10的整数；条件是所有x出现的总数为2-10；和

y在每种情况下分别是0或1。

25

3. 根据权利要求2的络合物，其包括脂族杂环胺，其中胺是五元或六元杂环化合物。

4.一种可聚合组合物，包括:

30 a)根据权利要求1-3任一项的络合物；

b)一种或多种含有烯烃不饱和键的单体、低聚物或聚合物，它能够

通过自由基聚合而聚合；和

c)有效量的化合物，它引起络合物离解，释放出硼烷以引发一种或多种含有烯烃不饱和键的单体、低聚物或聚合物的聚合；

其中将引起络合物离解的化合物与络合物隔开直到需要引发聚合。

5

5.根据权利要求 4 的可聚合组合物，其中一种或多种单体、低聚物或聚合物含有丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团。

10 6. 根据权利要求 4 或 5 的可聚合组合物，其中引起络合物离解的化
合物是酸、醛、异氰酸酯、酰氯、或磺酰氯、或其混合物。

7.一种聚合方法，包括

a. 在一定的条件下将权利要求 4-6 任一项可聚合组合物的组分接
触，使得一种或多种单体、低聚物或聚合物进行聚合。

15

8.一种将两种或多种基材粘合在一起的方法，该方法包括

a. 在一定的条件下将权利要求 4-6 任一项组合物的组分接触，使得
引发聚合；

b.将粘合剂与两种或多种基材接触；

20 c.放置两种或多种基材，使得粘合剂组合物位于两种或多种基材之
间，其中它们彼此接触；和

d.使粘合剂固化以将两种或多种基材粘合在一起。

25 9.一种改性低表面能聚合物的表面的方法，通过以下方式进行：将
根据权利要求 4-6 任一项的组合物与低表面能聚合物的至少一部分表面
接触，引起络合物离解，从而引发单体、低聚物、聚合物或其混合物的
聚合，使得在低表面能聚合物的表面上形成聚合物。

30 10.一种涂敷基材的方法，该方法包括：将根据权利要求 4-6 任一项
组合物的组分接触；将接触过的组合物与基材的一个或多个表面接触；
和固化涂料组合物。

胺有机硼烷络合物聚合引发剂和可聚合组合物

本发明涉及有机硼烷胺络合物，该络合物用作自由基聚合引发剂。

5 在另一个实施方案中，本发明涉及可聚合组合物，该组合物包括含能够进行自由基聚合的基团的化合物和本发明的有机硼烷胺络合物引发剂。在另一个实施方案中，本发明涉及粘合剂、密封剂、涂料和油墨组合物，这些组合物包含有机硼烷胺络合物和含能够进行自由基聚合的基团的化合物。

10 在许多化合物进行聚合或使用粘合剂的实际上情况下，需要含有可按要求固化的可聚合组合物和粘合剂组合物。按要求固化表示当需要时可以引发聚合。按需要固化的组合物的显著问题在于组合物的稳定性。许多这样的组合物会在或接近环境温度时开始固化或会在环境温度下部分固化，导致增加的粘度，引起处理的难度和可聚合组合物或
15 粘合剂组合物的降低的官能度。

低表面能烯烃如聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯具有在各种用途中的各种有吸引力的性能，用途例如是用于玩具、汽车部件和家具。由于这些塑料材料的低表面能，非常难以发现粘合到这些材料上的粘合剂组合物。在粘合剂粘合到表面之前，用于这些塑料的市售粘合剂要求耗时或多方面的表面预处理。预处理包括电晕处理和火焰处理。用于表面多方面预处理的要求导致对于汽车组件、玩具和家具设计者的显著限制。对于粘合剂组合物需要的是它们能够粘合到低表面能基材上，和将低表面能基材粘合到其它基材上，而不需要多方面或昂贵的预处理。

25 Mottus 等的美国专利 3,275,611 公开了采用包括有机硼化合物，过氧化物和胺的催化剂，聚合烯烃化合物的方法。它公开了，有机硼烷化合物和胺可分别或作为预形成的络合物，优选以络合物的形式加入到反应混合物中。胺在络合物中的存在降低了有机硼烷在空气中的引火性。公开的胺络合剂是吡啶、苯胺、甲苯胺、二甲基苄胺和烟碱。

30 在 Mottus 中公开的许多络合物在所有的胺对硼原子比例下是引火性

的。此外，当涂敷到低表面能基材上时，许多胺络合物并不显示显著的粘合性。

授权于 Skoultchi 的一系列专利(美国专利 Nos.5,106,928、5,143,884、5,286,821、5,310,835 和 5,376,746)公开了两组分引发剂体系，
5 据报导它可用于丙烯酸类粘合剂组合物。两组分体系的第一组分包括稳定的有机硼烷-胺络合物，第二组分包括去稳定剂或活化剂如有机酸或醛。络合物的有机硼烷化合物含有三个配体，它可选自 C₁₋₁₀ 烷基或苯基。公开的有用胺包括辛胺、1,6 二氨基己烷、二乙胺、二丁胺、二
10 亚乙基三胺、二亚丙基二胺、1,3 丙二胺、和 1,2 丙二胺。公开粘合剂组合物可用于结构和半结构粘合剂，如扬声器磁体、金属对金属的粘合、汽车玻璃对金属的粘合、玻璃对玻璃的粘合、电路板组件粘合、粘合选择塑料对金属、玻璃对木材等，和用于电动机磁体。

Zharov 等在一系列美国专利(US5,539,070； US5,690,780； 和 US5,691,065)中公开了可聚合丙烯酸组合物，该组合物可特别用作粘合剂，其中使用有机硼烷胺络合物以引发固化。使用的有机硼烷含有三个连接到硼烷原子上的配体，它选自 C₁₋₁₀ 烷基和苯基。胺是烷醇胺或二亚胺，其中第一胺基团可以是伯胺或仲胺和第二胺是伯胺。公开的是这些络合物可很好地用于引发粘合剂的聚合，粘合剂粘合到低表面能基材上。
15

Pocius 在一系列美国专利(US5,616,796； US5,6211,43； US5,681,910； US5,686,544； US5,718,977 和 US5,795,657)中公开了胺有机硼烷络合物，含有各种胺如聚氧化烯多元胺和多元胺，它们是二伯胺和含有至少两个与伯胺反应的基团的化合物的反应产物。
20

在或接近环境温度下，在 Zharov、Skoultchi 和 Poci 美国专利中公开了许多络合物在含烯烃不饱和键的组合物中是不稳定的，因此络合物在或接近环境温度下，随时间离解和诱导聚合。在或接近环境温度下的这种不稳定性可导致在需要之前聚合，并且可导致不适于所需用途的组合物。
25

因此，需要用于自由基聚合的引发剂体系，该体系可安全处理，
30 不是引火的，它们可用于需要固化的聚合物体系或可用于需要固化的粘合剂体系。另外需要的是粘合剂体系，它能够粘合到低表面能基材

上，和进行这样粘合的引发剂体系。除这样的需要之外，络合物需要是热稳定的，即在或接近环境温度下并不离解，因此在所需之前引发聚合。另外需要的是聚合物组合物和粘合剂体系，它们在或接近环境温度下是热稳定的，当用户需要时它们会进行聚合。

5 在一个实施方案中，本发明涉及胺有机硼烷络合物，其中有机硼烷是三烷基硼烷，胺选自：含有脒结构组分的胺；在杂环环中含有至少一个氮的脂族杂环，其中杂环化合物也可在杂环中还包含一个或多个氮原子、氧原子、硫原子、或双键；伯胺，它另外含有一个或多个氢键接受基团，其中在伯胺和氢键接受基团之间有至少两个碳原子，
10 优选至少三个碳原子，这样由于在络合物内的分子间或分子内相互作用，增加 B-N 键的强度；和共轭亚胺。优选的氢键接受基团包括如下：伯胺、仲胺、叔胺、醚、卤素、聚醚或多元胺。在此使用的杂环表示含有一个或多个脂族环状环的化合物，其中一个环包含氮。脒或共轭
15 亚胺可以是直链或支链或环状的。

15 在另一个实施方案中，本发明包括可聚合组合物，该组合物包括本发明的胺有机硼烷络合物和一种或多种含有烯烃不饱和键的单体、低聚物或聚合物，它们能够通过自由基聚合而聚合。通过使组合物处于有机硼烷胺络合物进行离解的温度下，此组合物可进行聚合。在另一个实施方案中，本发明涉及可聚合组合物，它进一步包括有效量的
20 引起络合物离解的化合物(解络合剂)，因此释放出硼烷以引发一种或多种含烯烃不饱和键的单体、低聚物或聚合物的聚合。将引起络合物离解的化合物与络合物隔开直到需要引发聚合。在另一个实施方案中，本发明涉及聚合方法，其包括在一种或多种单体、低聚物或聚合物进行聚合的条件下，将可聚合组合物的组分接触。可以在任何所需的温
25 度下，如在或接近环境温度下和低于环境温度下，固化包含解络合剂的可聚合组合物。

30 本发明的可聚合组合物可用作粘合剂、密封剂、涂料或油墨组合物。在一个实施方案中，通过如下方式将两种或多种基材粘合在一起：在引发聚合的条件下，将本发明粘合剂组合物的组分，包括解络合剂接触在一起；将粘合剂组合物与两种或多种基材接触；放置两种或多种基材，使得粘合剂组合物位于两种或多种基材之间，其中它们彼此

接触；和允许粘合剂固化以将两种或多种基材粘合在一起。本发明的热固化组合物可通过以下步骤将两种或多种基材粘合在一起：将粘合剂组合物与基材接触以使粘合剂组合物位于两种或多种基材之间，使粘合剂组合物处于络合物离解的温度下，和引发单体、低聚物、聚合物或其混合物的自由基聚合。

本发明的络合物可安全处理，不是引火的，在或接近环境温度下是稳定的，因此在不存在引起络合物离解的引发剂情况下，在或接近环境温度下不会引发聚合。本发明的聚合物组合物在或接近环境温度下是稳定的，可以通过如下方式按需要固化：将络合物与引起络合物离解的化合物接触，或者通过将聚合物组合物加热到络合物的热离解温度以上。此外，本发明的粘合剂、密封剂、涂料和油墨组合物可形成对低表面能基材的良好粘合，而不需要底漆或表面处理。

用于络合物的有机硼烷是三烷基硼烷或烷基环烷基硼烷。优选这样的硼烷对应于通式 1：

15



其中 B 表示硼；R² 在每种情况下分别是 C₁₋₁₀ 烷基、C₃₋₁₀ 环烷基或两个或多个 R² 可结合以形成环脂族环。优选 R² 是 C₁₋₄ 烷基，甚至更优选 C₂₋₄ 烷基，最优选 C₃₋₄ 烷基。优选的有机硼烷是三乙基硼烷、三异丙基硼烷和三正丁基硼烷。为制备热稳定可聚合组合物，需要在或接近环境温度下不离解的热稳定络合物。制备这样络合物的关键是胺的选择。可以从已知为结合能的在路易斯酸-碱络合物和分离的路易斯酸(有机硼烷)和碱(胺)的能量和之间的能量差值，计算给定胺在胺/有机硼烷络合物中使用的可取性。结合能越高，络合物越稳定。

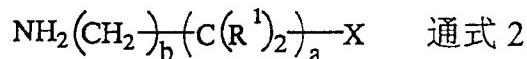
25

$$\text{结合能} = (\text{络合物能量} - (\text{路易斯酸能量} + \text{路易斯碱能量}))$$

可以从理论从头开始方法计算该结合能，如 Hartree Fock 方法和 3-21G 基础设定。这些计算方法可以市购，采用工业软件和硬件如 SPARTAN 和具有 Silicon Graphics 工作站的 GAUSSIAN98 程序。优选胺/有机硼烷结合能为几十千卡每摩尔或更大的胺，更优选结合能为 15 千卡每摩尔或更大的胺，更优选是结合能为 20 千卡每摩尔或更大的胺。在本发明组合物的聚合是通过使用解络合剂引发的实施方案中，胺对

有机硼烷的结合能优选约为 50kcal/摩尔或更小，最优选约为 30kcal/摩尔或更小。在本发明组合物的聚合是通过使用热引发的实施方案中，胺的结合能优选约为 100kcal/摩尔或更小，更优选为约 80kcal/摩尔或更小，最优选约为 50kcal/摩尔或更小。

5 在一个实施方案中，胺包括含有伯胺或一个或多个氢键接受基团的化合物，其中在伯胺和氢键接受基团之间有至少两个碳原子，优选三个。氢键接受基团在下文表示这样的官能团，它通过与硼烷-络合胺的氢的分子间或分子内相互作用，增加与硼烷络合的胺基团的氮的电子密度。优选的氢键接受基团包括伯胺、仲胺、叔胺、醚、卤素、聚
10 醚、和多元胺。在优选的实施方案中，胺对应于通式 2：

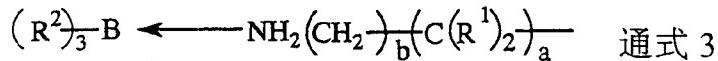


其中

R¹ 在每种情况下分别是氢或 C₁₋₁₀ 烷基或 C₃₋₁₀ 环烷基；

15 X 是氢键接受基团；a 是 1-10 的整数；b 在每种情况下分别是 0-1 的整数，a 和 b 的和为 2-10。优选 R¹ 是氢或甲基。优选 X 在每种情况下是氢接受基团，条件是当氢接受基团是胺时，它是叔胺或仲胺。更优选 X 在每种情况下分别是-N(R⁸)_c、-OR¹⁰、或卤素，其中 R⁸ 在每种情况下分别是 C₁₋₁₀ 烷基、C₃₋₁₀ 环烷基或-(C(R¹)₂)_d-W；R¹⁰ 在每种情况
20 下分别是 C₁₋₁₀ 烷基、C₃₋₁₀ 环烷基或-(C(R¹)₂)_d-W；和 e 是 0, 1 或 2。更优选 X 是-N(R⁸)₂、-OR¹⁰。优选 R⁸ 和 R¹⁰ 是 C₁₋₄ 烷基、或-(C(R¹)₂)_d-W，更优选 C₁₋₄ 烷基，最优选甲基。W 在每种情况下分别是氢或 C₁₋₁₀ 烷基或 X，更优选氢或 C₁₋₄ 烷基。优选地，a 约为 1 或更大，更优选 2 或更大。优选地，a 约为 6 或更小，更优选 4 或更小。优选地，b 约为 1。
25 优选地，a 和 b 的和约为 2 的整数或更大，更优选 3 或更大。优选地，a 和 b 的和约为 6 或更小，更优选约 4 或更小。优选 d 在每种情况下是 1-4 的整数，更优选 2-4，最优选 2-3。对于通式 2 的优选胺是二甲基氨基丙胺、甲氧基丙胺、二甲基氨基乙胺、二甲基氨基丁胺、甲氧基丁胺、甲氧基乙胺、乙氧基丙胺、丙氧基丙胺、胺封端的聚亚烷基醚(如三羟甲基丙烷三(聚(丙二醇),胺封端的)醚)、氨基丙基吗啉、异氟尔酮
30 二胺、和氨基丙基丙烷二胺。

在一个实施方案中，优选的胺络合物对应于通式 3：



其中 R^1 、 R^2 、 X 、 a 和 b 如以上所定义。

5 在另一个实施方案中，胺是在杂环中含有至少一个氮的脂族杂环。

杂环化合物还可包含一个或多个氮、氧、硫或双键。此外，杂环可包括多个环，其中至少一个环在环中含有氮。优选脂族杂环胺对应于通式 4：

10



通式 4

其中：

R^3 在每种情况下分别是氢、 C_{1-10} 烷基或 C_{3-10} 环烷基；

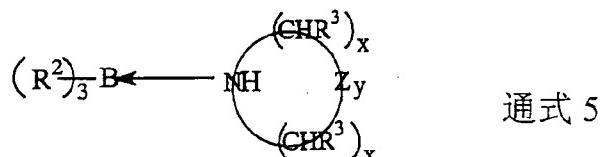
15

Z 在每种情况下分别是氧或 NR^4 ，其中 R^4 是氢、 C_{1-10} 烷基或 C_{6-10} 芳基或烷芳基；

20

x 在每种情况下分别是 1-10 的整数；条件是所有 x 出现的总数为 2-10； y 在每种情况下分别是 0 或 1。优选 R^3 在每种情况下分别是氢或甲基。优选 Z 是 NR^4 。优选 R^4 是氢或 C_{1-4} 烷基，更优选氢或甲基。优选 x 为 1-5 和所有 x 出现的总数为 3-5。对于通式 4 的优选化合物包括吗啉、哌啶、吡咯烷、哌嗪、1,3,3 三甲基 6-氮杂双环[3,2,1]辛烷、噻唑烷、高哌嗪、环乙亚胺、1,4-二氮杂环[2,2,2]辛烷(DABCO)、1-氨基-4-甲基哌嗪、和 3-吡咯烷。使用脂族杂环胺的络合物优选对应于通式 5：

25

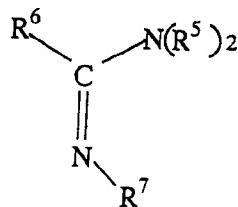


通式 5

其中 R^2 、 R^3 、 Z 、 x 和 y 如以上所定义。

30

在另一个实施方案中，与有机硼烷络合的胺是脒。可以使用任何含有脒结构的化合物，其中脒具有如前所述的足够的与有机硼烷的结合能。优选脒化合物对应于通式 6：



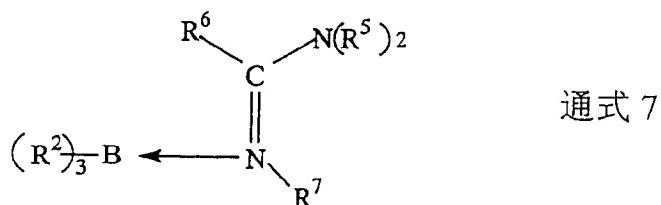
通式 6

其中：

10 R^5 、 R^6 、和 R^7 在每种情况下分别是氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基，两个或多个 R^5 、 R^6 和 R^7 可以任何结合方式结合以形成环结构，它可含有一个或多个环。优选 R^5 、 R^6 和 R^7 在每种情况下分别是氢、 C_{1-14} 烷基或 C_{5-6} 环烷基。更优选 R^7 是 H 或甲基。在其中两个或多个 R^5 、 R^6 和 R^7 结合以形成环结构的实施方案中，环结构优选是单环或双环结构。优选的脒是 1,8 二杂氮双环[5,4]十一碳-7-烯、四氢嘧啶、2-甲基-2-咪唑和 1,1,3,3-四甲基胍。

有机硼烷脒络合物优选对应于通式 7：

15



通式 7

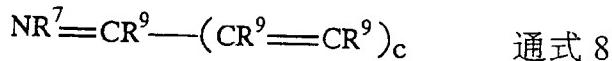
20

其中 R^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 如以上所定义。

在另一个实施方案中，与有机硼烷络合的胺是共轭亚胺。可以使用含有共轭亚胺结构的任何化合物，其中亚胺具有如上所述的足够的与有机硼烷的结合能。共轭亚胺可以是直链或支链亚胺或环状亚胺。

优选的亚胺化合物对应于通式 8：

25

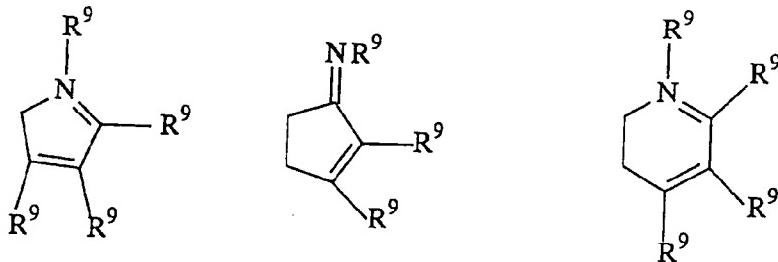


其中 Y 在每种情况下独立地是氢、 $\text{N}(\text{R}^4)_2$ 、 OR^4 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}^4$ 、卤素或亚烷基，它与 R^7 或 R^9 形成环状环。 R^4 是氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{6-10} 芳基或烷芳基。优选 R^4 是氢或甲基。 R^7 如前所述。 R^9 在每种情况下独立地是氢、Y、 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、 $-(\text{C}(\text{R}^9)_2-\text{C}\text{R}^9=\text{CR}^9)_c-\text{Y}$ 或两个或多个 R^9 可结合以形成环结构，条件是环结构与亚胺氮的双键共轭；c 是 1-10 的整数。优选 R^9 是氢或甲基。

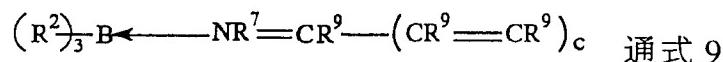
Y 优选是 $N(R^4)_2$ 或 OR^4 , 或亚烷基, 它与 R^7 或 R^9 形成环状环。Y
更优选是 $N(R^4)_2$ 或亚烷基, 它与 R^7 或 R^9 形成环状环。优选 c 是 1-5 的
整数, 最优选约为 1。用于本发明的优选共轭亚胺是 4-二甲氨基吡啶、
2,3-双(二甲氨基)环丙烯亚胺、3-(二甲胺)丙烯醛亚胺、3-(二甲基氨
5 基)甲基丙烯醛亚胺。

优选的环状亚胺是对应于如下结构式的那些:

10



与共轭亚胺的络合物优选对应于通式 9:



15

其中 R^2 、 R^7 、 R^9 、c 和 Y 如以上所定义。

20

在络合物中的胺化合物对硼烷化合物的摩尔比非常重要。在一些
络合物中, 如果胺化合物对有机硼烷化合物的摩尔比太低, 络合物是
引火性的。优选胺化合物对有机硼烷化合物的摩尔比为 1.0:1.0-3.0:1.0。
低于约 1.0:1.0 的比例, 可能存在以下方面的问题: 聚合、络合物的稳
定性和作为粘合剂的用途、粘合。尽管可以使用大于约 3.0:1.0 的比例,
使用大于约 3.0:1.0 的比例没有益处。如果存在太多的胺, 这样可能负
面地影响粘合剂或聚合物组合物的稳定性。优选胺化合物对有机硼烷
化合物的摩尔比为 2.0:1.0-1.0:1.0。

25

可用于本发明的可聚合化合物包括任何单体、低聚物、聚合物或
其混合物, 它们包含烯烃不饱和键, 可以通过自由基聚合而聚合。这样
的化合物对于本领域技术是公知的。Mottus 的美国专利 3,275,611 在
第 2 栏 46 行到第 4 样 16 行, 提供了这种化合物的描述, 该专利在此
引入作为参考。包含烯烃不饱和键的优选化合物是: 衍生自丙烯酸酯
和甲基丙烯酸酯的单体、低聚物、聚合物及其混合物; 烯烃类不饱和
烃, 例如乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、1-辛烯、1-十二碳烯、1-十七碳
30 烯、1-二十碳烯; 乙烯基化合物如苯乙烯、乙烯基吡啶、5-甲基-2-乙烯

基吡啶、乙烯基萘、 α -甲基苯乙烯；乙烯基和亚乙烯基卤化物；丙烯腈和甲基丙烯腈；醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯；乙烯基氧乙醇；三甲基乙酸乙烯酯；己酸乙烯酯；月桂酸乙烯酯；氯乙酸乙烯酯；硬脂酸乙烯酯；甲基乙烯基酮；乙烯基异丁醚；乙烯基乙基醚；含有多个烯键的化合物如含有共轭双键的那些，如丁二烯、2 氯丁烯、异戊二烯。优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的例子公开在如下文献中：Skoultchi 的美国专利 5,286,821 中第 3 栏 50 行到第 6 栏 12 行，该专利在此引入作为参考和 Pocius 的美国专利 5,681,910 中第 9 样 28 行到第 12 样 25 行，该专利在此引入作为参考。更优选的烯烃化合物包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酰胺、n-甲基丙烯酰胺、和其它相似含丙烯酸酯单体。也可以使用的是来自几种来源的市售的丙烯酸酯封端的聚氨酯预聚物，并通过如下方式制备：将异氰酸酯反应性丙烯酸酯单体、低聚物或聚合物，如羟基丙烯酸酯，与异氰酸酯官能预聚物反应。

在组合物用作粘合剂的实施方案中，优选使用丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基化合物。最优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、和甲基丙烯酸环己酯。

在一些实施方案中，本发明的可聚合组合物可进一步包括有效量的化合物，该化合物与胺反应以释放有机硼烷，以引发聚合(解络合剂)。胺反应性化合物通过与胺的反应释放有机硼烷，因此从与胺的化学连接中除去有机硼烷。所需的胺反应性化合物是这样的材料，其在或低于和更优选在室温约 20°C-22°C 下，可容易地与胺形成反应产物，以提供在环境条件下容易使用和固化的组合物。一般类别的这样化合物包括酸、醛、异氰酸酯、酰氯、磺酰氯、它们的混合物。优选的胺反应性化合物是酸。可以使用布朗斯台德酸和路易斯酸两者。Pocius 的美国专利 5,718,977 在第 9 样 1-15 行描述了优选的酸化合物，该专利在此引入作为参考。最优选的酸是丙烯酸和甲基丙烯酸。

优选可聚合化合物在可聚合组合物或粘合剂中的量为约 20wt% 或

更大，基于总组合物的重量，更优选 30wt%或更大，最优选 40wt%或更大。优选可聚合化合物的量为约 95wt%或更小，优选约 90wt%或更小，最优选约 85wt%或更小。络合物在组合物中的使用量可以是一旦络合物已经在所需的聚合速度下离解时足以引发聚合的任何量。在更高的有机硼烷浓度下，聚合速度更高。优选有机硼烷络合物的量为约 0.2wt%或更大，基于总组合物的重量，优选 1.0wt%或更大，最优选 2wt%或更大。优选有机硼烷的存在量为约 8wt%或更小，基于组合物的总重量，优选约 6wt%或更小，最优选约 4wt%或更小。在其中使用解络合剂的那些实施方案中，解络合剂(引发剂)的量足以引发有机硼烷-胺络合物的离解，使有机硼烷引发烯属不饱和化合物的聚合。优选解络合剂的量为约 1wt%或更大，基于总组合物的重量，更优选 1.5wt%或更大，最优选 2wt%或更大。优选解络合剂的数量为约 8wt%或更小，基于总组合物的重量，优选约 6wt%或更小，最优选约 4wt%或更小。

可以使用已知技术容易地制备有机硼烷胺络合物。典型地，在惰性气氛中，采用缓慢搅拌，将胺与有机硼烷混合。经常观察到放热现象，因此，推荐对混合物进行冷却。如果成分具有高的蒸汽压，需要将反应温度保持低于约 70°C-80°C。一旦材料充分混合，允许络合物冷却到室温。尽管优选将络合物保持在处于惰性气氛下，位于冷，干燥位置的密封容器中，不要求特殊的贮存条件。尽管如需要本发明的络合物可以在溶剂中制备，优选它们在溶剂不存在的情况下制备，溶剂必须在后面除去。用于络合物制备的溶剂应当，优选不与胺配位的溶剂，优选的溶剂是例如，四氢呋喃或乙醚，或低分子量烷烃如己烷或庚烷。

本发明是空气稳定的。“空气稳定的”表示当在室温下(约 20°C-22 °C)，在其它环境条件下(即不在真空下和不在惰性气氛中)，将络合物贮存在密封容器中时，络合物可保持用作聚合引发剂至少约两周，尽管络合物可以容易地贮存在这些条件下很多周。

“空气稳定的”也表示络合物不是引火的。(当在环境条件下，将几滴络合物放置在纸巾上时，纸贴并不着火、炭化或发烟)当络合物是结晶材料时，络合物的空气稳定性得到增强。然而，甚至当它们是液体时，本发明的络合物可为空气稳定的至少六个月。与结晶络合物相比，

液体络合物容易处理和混合。

依赖于用于引发聚合的机理，本发明的可聚合组合物可以是单或两组分组合物。在一个实施方案中，组合物是两组分组合物，其中一组分包含本发明的络合物，另一组分包含解络合剂(引发剂)。通过将组合物的两组分接触，而引发聚合。此方法的优点在于可以在或接近，或甚至低于环境温度下，引发聚合。在此实施方案中，可以对可聚合组合物加热以加速引发或聚合。在另一个实施方案中，可以通过加热组合物而引发聚合组合物。在此实施方案中，不需要解络合剂(引发剂)。当通过加热引发聚合时，组合物可以单组分或两组分组合物。使用两组分组合物的主要原因是将组合物的组分隔开，它们在彼此的存在下可能是不稳定的。一般情况下，当输送设备较不复杂和昂贵，和消除了合适地配比组分的需要时，在引实施方案中单组分组合物是优选的。

在加热引发组合物的固化的实施方案中，使组合物处于热源下，它将组合物加热到某一温度或大于此温度，在此温度下，用于组合物的络合物分解以释放有机硼烷，接着引发自由基聚合。一般情况下，将组合物加热到小于聚合物降解的温度。络合物进行离解的温度涉及络合物的结合能。在更高的络合物结合能下，要求更高的温度以引发聚合。在热引发聚合的实施方案中，组合物被加热到以引发聚合的温度由络合物的结合能指示。

一般情况下，用于通过将络合物解络合而引发聚合的温度为约 30 °C 或更大，优选约 50 °C 或更大。优选热引发聚合的引发温度为约 120 °C 或更小，更优选约 100 °C 或更小。可以使用将组合物加热到所需温度的任何热源，条件是热源并不负面影响组合物的组分或它的功能。以此方式，可以在将组合物加热之前或之后，将组合物与基材接触。如果在与基材接触之前加热组合物，应当在组合物已经聚合到不再能够粘合到基材上之前，将组合物与基材接触，即如后定义的通常在开放时间的上限。在热引发反应中，可能必须控制氧含量，这样有适当的氧以产生用于自由基形成的有利条件，但不致于抑制聚合。

本发明的两组分可聚合组合物或粘合剂组合物特别适于与常规市售的用于两组分粘合剂的分散设备一起使用。由于有用的贮存期(或开放时间)可能较短，一旦两组分已经结合，应当快速使用组合物，该贮

存期取决于单体混合、络合物的量、和粘合时的温度。将粘合剂组合物涂敷到一个或两个基材上，然后采用压力将基材结合在一起，以将过量组合物强制压出粘合线。这样也具有的优点，即替换已经暴露于空气下并可能已经开始反应的组合物。一般情况下，在已经涂敷组合物之后，
5 应当使粘合变短，优选在约 10 分钟之内。典型的粘合线厚度为约 0.005 英寸(0.13mm)-约 0.03 英寸(0.76mm)。可以在室温下容易地进行粘合，为提高聚合度，需要将温度保持在小于约 40°C，优选小于约 30°C，最优先小于约 25°C。

粘合物会固化到合理的原始强度，以使粘合组分的处理时间为约
10 2-3 小时之内。在环境条件下，在约 24 小时内达到最高强度；如需要可以使用加热(通常为约 80°C)的后固化。

当粘合氟塑料时，优选在加入有机硼烷胺络合物之前将两组分组合物的含引发剂组分冷却到 0°C-5°C。在涂敷组合物之后，应当尽可能快地进行粘合；在小于约室温下进行粘合操作也是有帮助的。

15 组合物可进一步包括各种任选的添加剂。一种特别有用的添加剂是增稠剂，如中到高(10,000-1,000,000)分子量聚甲基丙烯酸甲酯，它的引入量可以为 10-60wt%，基于组合物的总重量。可以采用增稠剂以增加组合物的粘度，以进行组合物的涂敷。

另一种特别有用的添加剂是弹性体材料。材料可提高采用其制备的组合物的断裂韧性，例如，当粘合刚性，高屈服强度材料，如金属基材时，它可能是有益的，金属基材并不如其它材料，如柔性聚合物基材那样机械吸收能量。这样的添加剂的引入量可以为 5-35wt%，基于组合物的总重量。有用的弹性体改性剂包括氯化或氯磺化聚乙烯如 HYPALON30 (从 E.I.Dupont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware 购得)和苯乙烯和共轭二烯的嵌段共聚物(从 Dexco Polymers 以商标 VECTOR 购得,从 Firestone 以商标 STEREON 购得)。同样有用的，甚至更优先的是某些接枝共聚物树脂，如粒子，该粒子包括被相对硬的外壳包围的橡胶或橡胶状核或网络，这些材料通常称为“核-壳”聚合物。更优先的是购自 Rohm and Haas 的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物。除提高组合物的断裂韧性以外，核-壳聚合物也可将增强的铺展和流动性能赋予未固化的组合物。这些增强的性能可以表现为在已经涂

敷到垂直表面之后，在从注射器类型涂敷器分散时，组合物离开不希望的“线”，或松驰物或跌落物的降低的倾向。对于达到改进的耐松驰-跌落性，需要使用大于约 20% 的核-壳聚合物添加剂。一般情况下，增韧聚合物的使用量是将所需的韧性给予制备的聚合物或粘合剂的量。

5 另一种有用的助剂是交联剂。尽管本发明的某些组合物具有良好的耐溶剂性，甚至在不存在外部加入的交联剂情况下，可以使用交联剂以增强粘合剂或聚合物组合物的耐溶剂性。典型的采用量为 0.2-10wt%，基于组合物的总重量，有用的交联剂包括以上称作可能的丙烯酸类改性单体的各种二丙烯酸酯以及其它材料。合适的交联剂的
10 特别例子包括二甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二乙二醇双甲基丙烯酰氧基碳酸酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二丙烯酸二甘油酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、
15 三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-环乙亚胺丙酸酯)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、含丙烯酸酯封端的聚氨酯的预聚物、聚醚二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。

可以任选地包括例如过氧化物(数量典型地为约 2wt% 或更小，基于组合物的总重量)，以调节组合物聚合的速度或完成聚合。

例如，可以使用少量的抑制剂如对苯二酚，以防止或降低在贮存
20 期间烯烃单体的降解。抑制剂的加入量并不实质上降低聚合速率或减弱采用其制备的粘合剂或其它组合物的最终性能，加入量典型地为 10-10,000ppm，基于可聚合单体的重量。

其它可能的添加剂包括非反应性着色剂、填料(例如炭黑)等。

各种任选添加剂的用量并对影响聚合或采用其制备的组合物的所
25 需性能造成负面影响。

可以采用各种方式，包括作为密封剂、涂料、底漆，使用本发明的可聚合组合物改性聚合物和注塑树脂的表面。它们也可用作基体树脂，与玻璃和金属纤维垫结合，如在树脂传递模塑操作中。它们可进一步用作封装和灌封化合物，如在电元件、印刷电路板的制造中。相当所需地，它们提供可聚合粘合剂组合物，它们可粘合多种无数基材，
30 包括聚合物、木材、陶瓷、混凝土、玻璃和加底漆的金属。另一种所

需的相关应用是它们在促进油漆对如下低表面能基材的粘合中的用途：如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚四氟乙烯，和它们的共聚物。在此实施方案中，将组合物涂敷在基材的表面上以改性表面，以增强最终涂料对基材表面的粘合。

5 本发明的组合物可用于涂料。在这样的应用中，组合物可进一步包括载体，如水或溶剂。涂料可进一步包含对于涂料领域技术是公知的添加剂，如颜料以将涂料着色，抑制剂和 UV 稳定剂。组合物也可作为粉末涂料涂敷并可包含对于粉末涂料领域技术人员是公知的添加剂。

10 本发明的组合物也可用于改性聚合物模塑部件，挤出膜或成形物品的表面。通过将聚合物链表面接枝到未改性塑料基材上，本发明的组合物也可用于改进聚合物粒子的官能度。

15 或者，本发明的络合物可溶于各种溶剂，包括水或有机溶剂，这样提供不含酸的环境和用作底漆。以此方式，将含络合物的溶液涂敷到用于粘合、表面改性或聚合的表面上，允许溶剂干燥。然后将可聚合单体与络合物在表面上接触，使反应促进粘合、或表面改性的目的、或用于引发自由基聚合。

20 本发明的可聚合组合物特别用于粘合低表面能塑料或聚合物基材，其是历史上不使用复杂的表面制备技术、涂底漆等时非常难以粘合的基材。低表面能基材指的是这样的材料，它们的表面能为约 45mJ/m² 或更小，更优选约 40mJ/m² 或更小，最优选约 35mJ/m² 或更小。这种材料包括聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚酰胺、间规聚苯乙烯、含烯烃的嵌段共聚物和氟化聚合物如聚四氟乙烯 (TEFLON)，它的表面能小于约 20mJ/m²。(术语“表面能”经常与“临界润湿张力”作为同义词使用)。可以采用本发明组合物粘合的具有一定程度上更高表面能的其它聚合物包括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚氯乙烯。

25 本发明的可聚合组合物可容易地用作两组分粘合剂。按照当采用这样材料工作时正常的方式，将可聚合组合物的组分共混。通常在此共混物中包括解络合剂，以将它与有机硼烷络合物隔开，这样提供两组分组合物的一组分。聚合引发剂体系的有机硼烷胺络合物提供组合

物的第二组分，在需要使用组合物之前将络合物加入到第一组分中。

络合物可以直接加入到第一组分中或它可以预溶于合适的载体，如甲基丙烯酸甲酯中。

可能需要将络合物与单体、低聚物或聚合物分开贮存，以抑制单体、低聚物或聚合物的过早聚合。在存在单体和不存在解络合剂，如酸的情况下，本发明的络合物具有极大增强的稳定性，因此可以与组合物的可聚合组分一起贮存。其中络合胺氮原子对硼原子比例大于1:1的络合物可以是足够稳定的，使得它们可以采用有用的比例与可聚合组分共混。然而，在这样的情况下，另外非聚合反应物(例如，有机硼烷释放剂)的存在可导致其它不希望的效果。

为使两组分粘合剂，如本发明最容易用于商业和工业环境中的那些，两组分结合的比例应当是通常的整数。这样采用常规市售的分配器进行粘合剂的涂敷。这样的分配器如美国专利 Nos.4,538,920 和 5,082,147(在此引入作为参考)中所示并可从 Conprotec, Inc.(Salem New Jersey)以商品名 MIXPAC 购得。这些分配器通常使用一对并排布置的管状容器，每个管用于接受粘合剂两组分的一组分。同时将两个活塞，一个用于一个管子，向前推进(例如，手动或通过手动齿合机构)，以将管中的内容物排出到通常中空延长的混合室中，它也可包含静态混合器以进行两组分的共混。将共混的粘合剂从混合室挤出到基材上。一旦管子已经排空，可以采用新鲜的管子替换它们并继续涂敷步骤。

通过管子的直径控制粘合剂两组分混合的比例。(将每个活塞尺寸调节到被接收到固定直径的管子之内，将活塞以相同的速度推进到管子中)单一的分配器通常用于各种不同的两组分粘合剂，将活塞尺寸调节到以通常的混合比例输送粘合剂的两组分。通用的混合比例是 1:1、2:1、4:1 和 10:1。

在或大于室温下，包含胺-有机硼烷的本发明粘合剂或可聚合组合物的组分优选显示热稳定性。在此使用的热稳定性表示胺有机硼烷络合物并不离解和引发组合物中存在的烯烃不饱和化合物的聚合。可以通过测量组合物粘度开始增加时的温度测量热稳定性。优选组合物粘度开始增加时的温度大于约 40°C，更优选大于约 60°C，最优选大于约 80°C。粘度的增加表示胺硼烷络合物离解和已经引发聚合。在组合物

用作粘合剂的实施方案中，根据如下测试程序，粘合剂优选显示约 100psi (689kPa)或更大的重叠剪切强度，更优选约 250 psi (1724kPa)或更大，最优选约 400psi (2758kPa)或更大。

将粘合剂组分混合和涂敷到一个或两个基材(1in × 4in × 1/8in (25.4mm × 101.6mm × 3.2mm)聚丙烯试样)上。通过加入直径为 0.005-0.030 英寸(0.13mm-0.76mm)的几个重量百分比的玻璃珠，而控制粘合剂厚度。将试样联接以提供 0.5 英寸正方形(161mm^2)-1.0 英寸正方形(645mm^2)以重叠-剪切测试构型重叠的基材。采用金属粘合剂夹子，将样品保持位置以提供恒定的力并促使空气气泡从粘合剂中消除。通常在将样品装入装配有样品烘箱的拉伸测试设备中之前，将粘合的样品固化至少约 24 小时。分别对于室温和 110 °C 的测试条件，在 0.05(0.13mm)和 0.5(12.7mm)英寸每分钟的十字头速度下，评价样品。记录达到破裂的最大负荷(磅)和通过将此负荷除以重叠区域(平方英寸)计算最大应力(psi)。

优选粘合剂的开放时间为约 3 分钟或更大，更优选约 5 分钟或更大，最优选约 8 分钟或更大。优选粘合剂的开放时间为约 30 分钟或更小，更优选约 25 分钟或更小，最优选约 20 分钟或更小。在此使用的开放时间是聚合开始到粘合剂不能再涂敷和用作粘合剂之间的时间。如果开放时间太长，观察到较差的粘合强度。如果开放时间太短，组合物在可以达到与基材的连接之前聚合。

优选本发明的聚合物组合物具有允许涂敷的合适粘度。优选组合物的粘度为约 100 厘泊或更大，更优选约 1,000 厘泊或更大，最优选约 20,000 厘泊或更大。优选组合物的粘度为约 150,000 厘泊或更小，更优选约 100,000 厘泊或更小，最优选约 50,000 厘泊或更小。

以下包括的实施例仅用于说明的目的而不用于限制本发明的范围。除非另外说明，所有的份数和百分比以重量计。

有机硼烷/胺络合物的制备

将 50cc 有机硼烷，例如三丁基硼烷(TBB)在醚溶液(Aldrich)中的 30 1M 溶液加入到到称重的圆底烧瓶中。将溶液采用氮气净化。将称重数量的胺，例如吡咯烷(4.97g,硼对胺的摩尔比为 1:1.4)，以小部分加入到

制备几种络合物并在此处所述的组合物中测试。表 1 包含测试结果。

在表 1 中使用如下缩写：

TBB 是三正丁基硼烷。

5 DMAPA 是二甲基氨基丙胺。

TiBB 是三异丁基硼烷。

DEBM 是二乙基甲氧基硼烷。

DEBI 是二乙基异丙氧基硼烷。

TOB 是三正辛基硼烷。

10 >表示在测试期间基材断裂。

Y 表示当与硼烷:胺接触时，纸着火或炭化。

N 表示当与硼烷:胺接触时，纸并不点火、炭化、发烟、或变色。

SI 表示当与硼烷:胺接触时，纸显示轻微的烟雾散出或变色，但不炭化。

15

表 1

实施例	硼烷	胺	B:胺摩尔比	引火否	开始温度(℃)	重叠剪切 (在 PP 上)psi
1	TBB	己烷二胺	1:1	N	44	>444
2	TBB	DMAPA	1:1.1	N	52	>900
3	TBB	DMAPA	1:1.2	N	53	>655
4	TiBB	DMAPA	1:1.25	N	39	>604
5	TBB	DMAPA	1:0.6	N	47	>929
6	TBB	四甲基丙烷二胺	1:3	Y	46	192
7	TPB	DMAPA	1:1.1	N	>100	0
8	TBB	氨基丙基吗啉	1:1.1	N	50	>682
9	TBB	环己胺	1:1.2	SI	20	>933
10	TBB	氨基丙醇	1:1.2	N	20	>624
11	TBB	吗啉	1:1.2	Y	20	>818
12	TBB	乙醇胺	1:1.17	N	42	458
13	TBB	哌啶	1:1.5	N	52	>783
14	TBB	吡咯烷	1:1.4	N	>100	679
15	DEBM	DMAPA	1:1.25	N	68	36

有机硼烷溶液中，采用外部冰浴保持温度低于 40°C。加入胺以使有机
5 硼烷对胺的摩尔比为 1:1-1:3。将溶液搅拌约 30 分钟，然后在旋转蒸发器上在小于 40°C 下除去溶剂。将烧瓶和络合物的重量周期性地与理论重量比较，以保证完全除去溶剂。通过将液滴放置在纸巾上和观察纸巾的炭化，而测试络合物的引火反应性。可以通过加入另外的胺(降低
10 有机硼烷:胺摩尔比)使一些引火性络合物变成较不引火的或非引火的。

粘合剂组合物的制备

如下所述制备两组分(部分)粘合剂。一种组分包括与丙烯酸类树脂
10 混合的有机硼烷/胺络合物(硬化剂) (如下所述) 和抗氧剂。另一种组分是含引发剂如丙烯酸的丙烯酸树脂，它在混入其它组合时解络合硼/胺络合物。丙烯酸树脂是 250g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 80g 聚甲基丙
15 烯酸甲酯(PMMA,350K Mw)的混合物。将 MMA 和 PMMA 搅拌或旋转过夜以将 PMMA 混入 MMA 中。获得的丙烯酸类树脂的粘度约为 25,000 厘泊(cP)。

第一组分(部分 I)包括 135g 丙烯酸树脂、6.6g 硬化剂和 82.5mg 的
20 BHT。第二组分包括 135g 丙烯酸树脂、6.6g 丙烯酸(AA)、13.5g 填料(玻璃珠、聚丙烯研磨薄片等)(<10%)和 13.5g 增韧剂(Stereon 840A 嵌段共聚物)(<10%)。配制粘合剂组合物的两种组分以使硬化剂:引发剂的混合比为 1:1、1:4 或 1:10，优选 1:1。

可以空气中，在袋中，或通过加压枪，以所需的比例混合粘合剂。将粘合剂涂敷到 1 英寸(25.4mm)宽和 1/2 英寸(12.7mm)重叠的聚丙烯测试条上，如前所述测试粘合剂强度。

根据以下提供的程序进行热稳定性测试。从粘度开始增加的点确定自引发温度，表示包含树脂没有引发剂的硼烷:胺的聚合开始。由于硼/胺络合物的热去稳定，而出现开始的情况。通过 Brookfield 粘度计连续测量粘度，其作为恒定温度斜率(约 1 °C/min)的函数。注意粘度开始增加的温度并列为开始温度。

在另一种方法中，通过在几天的周期内，通过硬化剂和树脂的粘度的周期测量，确定在环境温度(或升高的温度)下，粘度达到 100kcPs 所需的时间。将此时间考虑为树脂的使用寿命。

16	DEBI	DMAPA	1:1.25	N	77	64
17	TBB	异佛尔酮二胺	1:1.36	N	46	>422 >893
18	TBB	甲氧基丙胺	1:1.36	N	63	>640
19	TBB	α -甲基苄胺	1:1.6	SI	25	451
20	TOB	DMAPA	1:1.3	N	>100	471
21	TBB	氨丙基丙烷二胺	1:1.2	N	64	>559
22	TBB	氨基乙氧基乙醇	1:1.3	N	25	>847
23	TOB	甲氧基丙胺	1:1.3	N	68	110
24	TOB	氨基丙醇	1:1.3	N	53	79
25	TBB	吗啉	1:3	N	42	>878
26	TBB	氨基丙醇	1:2	N	60	>419
27	TOB	异佛尔酮二胺	1:1.3	N	>100	0
28	TBB	二异丙胺	1:2	Y	50	0
29	TBB	环己胺	1:2	N	30	508
30	TBB	哌啶	1:2	N	85	>775
31	TBB	氨基乙氧基乙醇	1:2	N	50	276
32	TBB	吡咯烷	1:1.4	N	>100	>709
33	TiBB	吡咯烷	1:1.4	N	>100	303
34	TBB	哌嗪	1:1.3	N	20	>749
35	TBB	甲基吡咯烷酮	1:2	Y	20	0
36	TBB	四氢噻吩	1:1.3	N	20	0
37	TBB	二乙醇胺	1:2	Y	65	61
38	TBB	三乙胺	1:2	Y	52	0
39	TBB	二丁胺	1:1.3	N	50	39
40	TBB	二丙胺	1:1.3	Y	52	0
41	TBB	二辛胺	1:1.3	N	58	192
42	TBB	环戊胺	1:1.3	Y	25	>790
43	TBB	环戊胺	1:2	N	25	>940
44	TiBB	异佛尔酮二胺	1:1.3	N	25	300
45	TOB	甲氧基丙胺	1:1.3	N	50/83	
46	TBB	1,3,3 三甲基 6- 氮杂双环[3,2,1] 辛烷	1:1.3	N	25/>100	>426
47	TBB	Dabco	1:1.3	SI	25	>774

48	TBB	二氨基马来腈	1:1.3	Y		NA
49	TBB	噻唑烷	1:1.3	Y	25	>725
50	TBB	噻唑烷	1:2	N	25	186
51	TBB	脲	1:1.3	Y		NA
52	TBB	1,8 二氮杂双环 [5,4]十一碳-7-烯	1:1.3	N	>100	>555
53	TBB	4-二甲基氨基吡啶	1:3	N	57	>581
54	TBB	脯氨酸甲酯	1:1.3	N		0
55	TBB	4-溴哌啶	1:1.3	Y		0
56	TBB	乙醛氨三聚体	1:1.3	SI	67	0
57	TBB	1-氨基-4-甲基哌嗪	1:1.3	N	25	145
58	TBB	高哌嗪	1:1.3	N	25	638
59	TBB	2-二甲基氨基吡啶	1:3	SI	25	0
60	TBB	吡啶	1:3	N	25	
61	TBB	四氮杂金刚烷	1:2	Y		0
62	TBB	己胺	1:1.3	N	45	>885
63	TBB	四甲基胍	1:1.3	N	74	>616
64	TBB	四氢嘧啶	1:1.3	N	75	>736
65	TBB	2-甲基 2-咪唑	1:1.3	N	35	>1000
66	TBB	3-吡咯啉	1:1.3	N	25	247
67	TBB	三羟甲基丙烷三 [聚(丙二醇),胺 封端的]醚(平均 分子量=432)	1:1.3	N	42	>620
68	TBB	三羟甲基丙烷三 (2-甲基-1-环乙 亚胺丙酸酯)	1:1.3	Y	<25	0

络合物的结合能

使用先前所述的计算方法, 计算几种络合物的有机硼烷/胺结合能。表1中所列胺/有机硼烷结合物的结果与表2中计算结合能的比较显示, 小于约 10kcal/摩尔的结合能是引火性的, 高结合能与高的热操作性能

相关联。此外，计算的结合能与烷基硼烷-胺络合物自发离解的温度相关联。通过在表 1 中提供的所谓“开始”温度，容易地确定离解温度，在该温度下，在不存在解络合剂的情况下进行聚合。也可以通过差示扫描量热法测量离解温度。当采用差示扫描量热法时，将络合物的样品放入盘中并升高盘的温度。同时将参考样品，通常为空盘，在精确相同的速率下加热并监测样品和参考样之间的温度差异，使用差示放大器记录。当观察到络合物的反应时，可以观察到放热，暗示着由于氧向烷基-硼键的插入而释放热量。当在严格惰性条件下进行此实验时，观察不到放热。

10

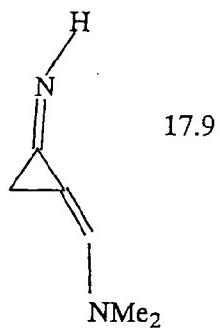
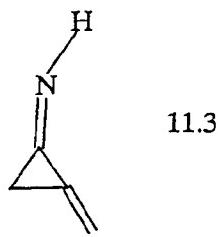
表 2

实施例	路易斯酸	胺	结合能(kcal/摩尔)
2	TBB	环状 DMAPA	20.4
2	TBB	线形 DMAPA	15.9
25	TBB	吗啉	12.8
32	TBB	吡咯烷	15.4
17	TBB	顺式异佛尔酮二胺	15.1
17	TBB	反式异佛尔酮二胺	15.3
18	TBB	环状甲氧基丙胺	20.1
18	TBB	线形甲氧基丙胺	15.4
21	TBB	氨基丙基丙烷二胺	18.3
38	TBB	三乙胺	0.0
47	TBB	Dabco	10.2
53	TBB	4-二甲基氨基吡啶	16.2
60	TBB	吡啶	8.7
	TBB	二甲基氨基乙胺	18.8
	TBB	二甲基氨基乙胺	21.9
	TBB	丙胺	15.8
	TBB	乙脒	19.2
	TBB	胍	21.0
	TBB	环丙烯亚胺	17.0
	TBB	四甲基二氨基环丙烯亚胺	23
	TBB	3-N-甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶	16.4
	TBB	吡唑	10.2
	TBB	3-氨基吡唑	13.1

TBB	环乙亚胺	18.0
TBB	甲基环乙亚胺	14.9
TBB	氮杂环丁烷	17.9
TBB	甲基氮杂环丁烷	12.2
TBB	甲酰二亚胺	13.2
TBB	苄二亚胺	11.5
TBB	3,4,5,6-四氢吡啶	12.2
TBB	5,6-二氢吡啶	13.1
TBB	环己酮亚胺	12.8
TBB	2-氨基丙醇	15.8
TBB	1,4-二氢吡咯	15.0
TBB	N-甲基四氢嘧啶	16.4
TBB	1-氮杂丁二烯	13.8
TBB	4-N,N-二甲基氨基-1-氮杂丁二烯	19.5
TBB	4-甲氧基-1-氮杂丁二烯	16.2
TBB	4-氯-1-氮杂丁二烯	11.0
TBB	1-氮杂己三烯	15.0

计算结合能的其它化合物是如下所示的那些，相邻的是它们的计算结合能。

5



10

